

## LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE

Patent Number: JP2000347191

Publication date: 2000-12-15

Inventor(s): KURAMOTO SHIGEFUMI; TORIBUCHI HIRONOBU; WAKATSUKI SHINJI;  
SASAKI NORIKUNI

Applicant(s): NIPPON SHOKUBAI CO LTD

Requested Patent:  JP2000347191

Application  
Number: JP19990161305 19990608

Priority Number(s):

IPC Classification: G02F1/1339

EC Classification:

Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a device in which aggregation of the spacer is hardly caused and the spacer hardly moves even when the solvent used to distribute the spacer by a jet method has high surface tension such as a solvent containing water, by preparing the spacer containing solid fine particles and a binder resin.

**SOLUTION:** The spacer is selectively distributed between first and second electrode substrates 110, 120 to keep the gap between the substrates, and the spacer is present as a spacer 3 in a sealing part dispersed in a sealing material 2 and as an in-plane spacer 8 dispersed in the plane. The liquid crystal material is sealed between the first electrode substrate 110 and the second electrode substrate 120 to fill the space surrounded by the first electrode substrate 110 and the second electrode substrate 120 and the sealing material 2. The spacer (mainly the in-plane spacer 8) is distributed at specified positions by using an ink jet method in this device. As for the spacer, a spacer containing solid fine particles and a binder resin, and/or a spacer containing organic-inorganic composite fine particles is used.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-347191

(P2000-347191A)

(43)公開日 平成12年12月15日 (2000.12.15)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

G 02 F 1/1339

識別記号

5 0 0

F I

G 02 F 1/1339

テマコト<sup>7</sup>(参考)

5 0 0 2 H 0 8 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 10 頁)

(21)出願番号

特願平11-161305

(22)出願日

平成11年6月8日 (1999.6.8)

(71)出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72)発明者 倉本 成史

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72)発明者 烏淵 浩伸

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74)代理人 100073461

弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 液晶表示装置

(57)【要約】

【課題】 スペーサをインクジェット方式にて分散配置するに際し使用する溶媒が水を含有するような表面張力の高いものであってもスペーサの凝集が発生しにくく、また、スペーサの移動の起こりにくい液晶表示装置、その製造方法およびスペーサの分散配置方法を提供する。

【解決手段】 固体微粒子とバインダー樹脂とを含むスペーサを用いる、および/または、有機質無機質複合体微粒子を含むスペーサを用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 液晶材料を介在して対向配置された一対の電極基板と、前記電極基板間にインクジェット方式にて選択的に分散配置されて前記電極基板の間隔を保持するスペーサとを備えた液晶表示装置であって、前記スペーサが固体微粒子とバインダー樹脂とを含むことを特徴とする液晶表示装置。

【請求項2】 液晶材料を介在して対向配置された一対の電極基板と、前記電極基板間にインクジェット方式にて選択的に分散配置されて前記電極基板の間隔を保持するスペーサとを備えた液晶表示装置であって、前記スペーサが有機質無機質複合体粒子を含むことを特徴とする液晶表示装置。

【請求項3】 液晶材料を介在して対向配置された一対の電極基板と、前記電極基板間に選択的に分散配置されて前記電極基板の間隔を保持するスペーサとを備えた液晶表示装置の製造方法において、固体微粒子とバインダー樹脂とを含むスペーサをインクジェット方式にて所定の位置に分散配置することを特徴とする、液晶表示装置の製造方法。

【請求項4】 液晶材料を介在して対向配置された一対の電極基板と、前記電極基板間に選択的に分散配置されて前記電極基板の間隔を保持するスペーサとを備えた液晶表示装置の製造方法において、有機質無機質複合体微粒子を含むスペーサをインクジェット方式にて所定の位置に分散配置することを特徴とする、液晶表示装置の製造方法。

【請求項5】 基板上にスペーサを分散配置させる方法であって、固体微粒子とバインダー樹脂とを含むスペーサをインクジェット方式にて所定の位置に分散配置することを特徴とする、スペーサの分散配置方法。

【請求項6】 基板上にスペーサを分散配置させる方法であって、有機質無機質複合体粒子を含むスペーサをインクジェット方式にて所定の位置に分散配置することを特徴とする、スペーサの分散配置方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、液晶表示装置、その製造方法およびスペーサの分散配置方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より、LCDを製造する際にスペーサの基板上への散布は湿式や乾式散布が行われている。しかしながら、スペーサは画素上にも分散配置されるため、スペーサの存在部分は表示されず、しかも、スペーサ自身や、液晶の配向乱れによるスペーサ周囲は、バックライトの光が通過するという光抜けが発生し、その結果、LCDのコントラスト低下やざらつきの要因となって表示品位が大幅に低下するという問題があった。特にモニターやテレビ等の大面積LCDの用途においては、高表示品位の達成が必須の課題であった。

【0003】 そこで、画素以外の非表示領域へスペーサを配置する方法や、カラーフィルタのブラックマトリクス上に柱状のスペーサを形成する方法が知られている。

スペーサを配置する方法としては、スペーサをインクジェット方式により基板上へ配置する方法が知られている (ASIA DISPLAY 98 p203~206)。

この方法では、スペーサとしてジビニルベンゼン系粒子を用いて行なうことが開示されている。しかしながら、スペーサをインクジェット方式で散布後、溶媒が蒸発する際スペーサの移動により凝集が発生しやすく溶媒の選択が重要である。水系の溶媒では表面張力が高く、溶媒蒸発時にスペーサの凝集が発生しやすく、逆にスペーサの凝集を防ぐために表面張力の低い溶媒を用いると配向膜にダメージを与える問題があった。また、基板サイズが大型になったり(例えば550×650mm以上)、パネルサイズが大きくなったり(例えば14インチ以上)すると、パネル製造工程においてスペーサが移動しやすいため、ギャップ均一性が悪くなったり、画素部へスペーサが移動してコントラスト低下を引き起こす問題もあった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明の課題は、スペーサをインクジェット方式にて分散配置する際に使用する溶媒が水を含有するような表面張力の高いものであってもスペーサの凝集が発生しにくく、また、スペーサの移動の起りにくく液晶表示装置、その製造方法およびスペーサの分散配置方法を提供することにある。

## 【0005】

30 【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため、本発明は、以下の構成を提供する。

(1) 液晶材料を介在して対向配置された一対の電極基板と、前記電極基板間にインクジェット方式にて選択的に分散配置されて前記電極基板の間隔を保持するスペーサとを備えた液晶表示装置であって、前記スペーサが固体微粒子とバインダー樹脂とを含むことを特徴とする、および/または、前記スペーサが有機質無機質複合体粒子を含むことを特徴とする。

【0006】 (2) 液晶材料を介在して対向配置された一

40 対の電極基板と、前記電極基板間に選択的に分散配置されて前記電極基板の間隔を保持するスペーサとを備えた液晶表示装置の製造方法において、固体微粒子とバインダー樹脂とを含むスペーサをインクジェット方式にて所定の位置に分散配置することを特徴とする、および/または、有機質無機質複合体微粒子を含むスペーサをインクジェット方式にて所定の位置に分散配置することを特徴とする。

【0007】 (3) 基板上にスペーサを分散配置させる方法であって、固体微粒子とバインダー樹脂とを含むスペー

50 サをインクジェット方式にて所定の位置に分散配置す

ることを特徴とする、および/または、有機質無機質複合体粒子を含むスペーサをインクジェット方式にて所定の位置に分散配置することを特徴とする、スペーサの分散配置方法。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明の液晶表示装置の構成について図1を参照しながら説明する。本発明の液晶表示装置は、液晶材料を介在して対向配置された一対の電極基板（第1電極基板110と第2電極基板120）と、スペーサとを備える。第1電極基板110は、第1基板11と、第1基板11の表面に形成された電極5とを有する。第2電極基板120は、第2基板12と、第2基板12の表面に形成された電極5とを有する。第1電極基板110と第2電極基板120とはその周辺部でシール材2によって接着されている。スペーサは、前記基板間に選択的に分散配置されて、前記基板の間隔を保持するものであり、シール材2中に分散するシール部スペーサ3と面内に分散する面内スペーサ8とが存在する。液晶材料7は、第1電極基板110と第2電極基板120との間に封入されており、第1電極基板110と第2電極基板120とシール材2とで囲まれた空間に充填されている。

【0009】本発明ではスペーサ（主として面内スペーサ）をインクジェット方式を用いて所定の位置に分散配置する。インクジェット方式は、インク滴の生成原理により、連続ジェット方式とドロップ・オン・デマンド方式の2方式に分類される。本発明では、いずれの方式も好ましく採用できる。連続ジェット方式は、インク滴を連続して生成させ、記録信号に応じてインク滴を選択して記録を行う方式である。連続ジェット方式ではインク滴の発生を定常状態で行わせるため、インク滴の発生周期を短くすることができ高速記録が可能である。また、噴出したインク滴の飛翔速度も速いため、ノズルと記録媒体までの間隔を離すことができるので、曲面などへの記録も可能である。連続ジェット方式には、Sweet型、マイクロドット型、Hertz型、IRIS型などがある。

【0010】Sweet型では、外部からノズルに機械的振動を与え、その周波数を液滴の自然発生的な分裂速度と一致させ、分裂した液滴の質量が同一の質量になるように発生した液滴を利用する。具体的には、ノズル部にビエゾ圧電素子を取り付け、インクの分裂周期で加振し、均一なインク滴を発生させる。インクが分裂する部分に荷電電極を設け、インク滴を帯電させる。この帯電したインク滴は偏向電極の間を通過する。インク滴は電界により垂直方向の静電力を受けて、その軌道が変化する。このときの偏向電圧の加え方により、2値偏向型と多値偏向型がある。

【0011】マイクロドット型は、インク滴が分裂する際にインク滴の間にサテライトと呼ばれる小滴を取り出

して記録を行う方式である。この方法では一対の電極の各々に異なる電圧を印加することにより、帯電と偏向の両方の動作を行わせる。Hertz型では、細いノズルから加圧したインクを噴出させ、インク滴をリング状の電極中を通過させる。電極に電圧を印加するとインク滴に帯電した電荷の反発力によって、スプレー状の細かい霧へ分裂する。分裂してスプレーとなったときは記録せず、分裂しないときのインク滴を記録に用いる。

【0012】IRIS型は、Hertz型の改良形で、ビエゾ振動子をノズルに設置することによりインク滴の大きさを一定に保つようによっているのが特徴である。ドロップ・オン・デマンド方式は、記録信号に応じてインクを噴出させる方式である。記録速度は連続ジェット方式に比べ遅いが、全体の機構としては簡単になる。ドロップ・オン・デマンド方式には、圧力パルス方式、サーマルジェット方式、ERF方式などがある。

【0013】圧力パルス方式は、ビエゾ圧電素子などを用い、インクチャンバ内で圧力波を発生させ、インクを噴出させる方式であり、プリントヘッドの構造により、Stemme方式、Gould方式、Kysor方式などがある。サーマルジェット方式は、ノズル内に発熱素子を設け、インクを気化させて気泡とし、この気泡によりインクが押し出されてノズルにより噴出される。

【0014】ERF方式は、プリントヘッドがインクの流路とそれを挟むように設けられた一対の電極からなり、ERFインクはポンプなどにより加圧されている。電極間に電圧が印加されるとインクに加わる見かけの圧力が0となり、インクはノズルから噴出されず、電極の電圧を0にするとインクは加圧されているのでノズルより噴出する。

【0015】スペーサを分散配置する場合には、まず液晶表示装置の電極基板上、あるいはカラーフィルタ上のどの位置に配置するのか決めなければならない。液晶表示装置のコントラスト向上や高表示品位の達成には画素領域すなわち表示領域にスペーサを分散配置するには好ましくなく、非画素領域すなわち非表示領域にスペーサを分散配置することが好ましい。画素領域に分散配置されるとスペーサの存在部分が表示されず、スペーサ自身や、液晶の配向乱れによりスペーサ周囲は光抜けが発生するからである。したがって、例えば、TNモードの場合には、文字や図案の周辺や間隙等、表示に直接かかわらない領域のみにスペーサを分散配置させることが好ましい。また、例えば、STNモードの場合には、電極基板の透明電極がストライブ状に配列されているので、それらの透明電極の間隙にスペーサを分散配置させることができない。また、例えば、TFTやSTNのカラー表示の場合、カラーフィルタの画素のR、G、B以外の部分、すなわち、ブラックマトリクス上に分散配置させることができない。また、カラーフィルタのある基板と対向した電極基板上に分散配置する場合は、ブラックマト

リクスに対する位置へ分散配置させることができ。【0016】また、分散配置させるスペーサーの位置の数は、液晶表示装置のセルギャップが均一に保持できれば特に限定はないが、少なすぎるとギャップの均一性が悪くなり、多すぎると低温発泡等が発生し易くなる。また、分散配置の数は表示領域の一つの画素の大きさによっても左右される。本発明の液晶表示装置に用いられるスペーサーについて説明する。

【0017】本発明において用いられるスペーサーは、固体微粒子を含むものであるが、(1) 固体微粒子とバインダー樹脂とを含むスペーサー(スペーサー1)であるか、および/または、(2) 有機質無機質複合体微粒子を含むスペーサー(スペーサー2)であり、最も好ましくは、スペーサー1とスペーサー2の性質を兼ね備えた、有機質無機質複合体微粒子とバインダー樹脂とを含むスペーサーである。バインダー樹脂を含むことで、モニターやテレビ等に用いられるような基板サイズが大型の場合(例えば550×650mm以上)や、パネルサイズが大きい場合(例えば14インチ以上、好ましくは15インチ以上、さらには17インチ以上)にも、スペーサーの移動を防止することができる。固体微粒子として有機質無機質複合体微粒子を用いることで、使用する溶媒が水を含有する表面張力の高いものであってもスペーサーの凝集を起こさない利点が得られる。また、電極基板、配向膜、カラーフィルタの損傷防止や両電極基板間の隙間距離の均一性を得やすくなる。

【0018】上記固体微粒子の平均粒子径は、好ましくは1~30μm、より好ましくは1~20μm、最も好ましくは1~15μmである。平均粒子径が上記範囲を外れると、スペーサーとして用いられないことがある。上記固体微粒子の粒子径の変動係数(CV)は、好ましくは10%以下、より好ましくは8%以下、さらに好ましくは6%以下である。粒子径の変動係数が10%を超えると、液晶層の厚みを均一かつ一定に保持することが困難となり、画像ムラを起こしやすくなる。

【0019】上記固体微粒子の形状は、球状、針状、板状、鱗片状、破碎状、俵状、まゆ状、金平糖状等の任意の粒子形状で良く、特に限定されないが、液晶表示板の隙間距離を均一に一定とする上では球状が好ましい。これは、粒子が球状であると、すべてまたはほぼすべての方向について一定またはほぼ一定の粒径を有することができるからである。

【0020】スペーサー1においては、固体微粒子としては、特に限定はされないが、たとえば、有機架橋重合体粒子、無機系粒子、有機質無機質複合体粒子等を用いることができる。これらの中でも、ビニル系架橋重合体粒子および有機質無機質複合体粒子が、電極基板、配向膜またはカラーフィルターの損傷防止や両電極基板間の隙間距離の均一性を得やすい点で好ましく、さらに有機質無機質複合体粒子が使用する溶媒が水を含有する表面張

力の高いものであってもスペーサーの凝集を起こさない点で最も好ましい。

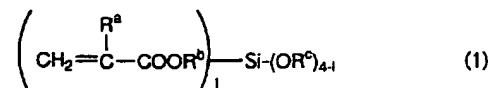
【0021】前記有機架橋重合体粒子としては、特に限定はされないが、たとえば、ジビニルベンゼン等のビニル基を2個以上有する架橋性ビニル単量体を単独で重合あるいは他のビニル単量体と共に重合させて得られるジビニルベンゼン架橋樹脂粒子(特開平1-144429号公報参照)等のビニル系架橋重合体粒子が挙げられる。

【0022】前記無機系粒子としては、特に限定はされないが、たとえば、ガラス、シリカ、アルミナ等の球状微粒子等が挙げられる。前記有機質無機質複合体粒子は、有機質部分と無機質部分とからなる複合粒子である。この有機質無機質複合体粒子において、前記無機質部分の割合は、特に限定はされないが、たとえば、前記有機質無機質複合体粒子の重量に対して、無機酸化物換算で、好ましくは10~90wt%、より好ましくは25~85wt%、より好ましくは30~80wt%の範囲である。無機質部分の割合を示す無機酸化物換算とは、有機質無機質複合体粒子を空気中などの酸化雰囲気中で高温(たとえば1000°C)で焼成した前後の重量を測定することにより求めた重量百分率で示される。有機質無機質複合体粒子の無機質部分の割合が、無機酸化物換算で前記範囲を下回ると、有機質無機質複合体粒子が軟らかくなり、電極基板への散布個数が増えることがあり、また、前記範囲を上回ると、硬すぎて配向膜の損傷やTFの断線が生じやすくなることがある。

【0023】このような有機質無機質複合体粒子としては、特に限定はされないが、たとえば、有機ポリマー骨格と、前記有機ポリマー骨格中の少なくとも1個の炭素原子にケイ素原子が直接化学結合した有機ケイ素を分子内に有するポリシリコキサン骨格とを含み、前記ポリシリコキサン骨格を構成するSiO<sub>2</sub>の量が10wt%以上である、有機質無機質複合体粒子等を挙げることができる。有機ポリマー骨格としては、ビニル系ポリマーがギャップコントロールを制御できる高復元性を与えるため、好ましい。有機質無機質複合体粒子は、染料および/または顔料を含むことで着色されていてもよい。

【0024】有機質無機質複合体粒子の製造方法としては、特に限定されないが、たとえば、縮合工程と重合工程と熱処理工程とを含む下記の製造方法が挙げられる。縮合工程は、ラジカル重合性基含有シリコン化合物を用いて加水分解・縮合する工程である。ラジカル重合性基含有シリコン化合物は、次の一般式(1) :

【化1】

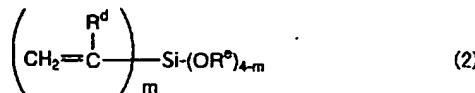


(ここで、R<sup>a</sup>は水素原子またはメチル基を示し；R<sup>b</sup>は、置換基を有していても良い炭素数1~20の2価の

有機基を示し；R<sup>d</sup>は、水素原子と、炭素数1～5のアルキル基と、炭素数2～5のアシル基とからなる群から選ばれる少なくとも1つの1価基を示す。1は1又は2である。)と、次の一般式(2)：

【0025】

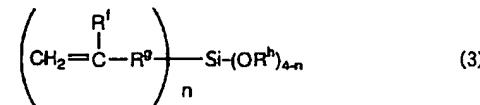
【化2】



【0026】(ここで、R<sup>d</sup>は水素原子またはメチル基を示し；R<sup>e</sup>は、水素原子と、炭素数1～5のアルキル基と、炭素数2～5のアシル基とからなる群から選ばれる少なくとも1つの1価基を示す。mは1又は2である。)と、次の一般式(3)：

【0027】

【化3】



【0028】(ここで、R<sup>f</sup>は水素原子またはメチル基を示し；R<sup>g</sup>は、置換基を有していても良い炭素数1～20の2価の有機基を示し；R<sup>h</sup>は、水素原子と、炭素数1～5のアルキル基と、炭素数2～5のアシル基とからなる群から選ばれる少なくとも1つの1価基を示す。nは1又は2である。)とからなる群から選ばれる少なくとも1つの一般式で表される化合物またはその誘導体であることが好ましい。

【0029】重合工程は、縮合工程中および／または縮合工程後に、ラジカル重合性基をラジカル重合反応させて粒子を得る工程である。熱処理工程は、重合工程で生成した重合体粒子を好ましくは800℃以下、より好ましくは100～600℃の温度で乾燥および焼成する工程である。熱処理工程は、たとえば、10容積%以下の酸素濃度を有する雰囲気中や減圧下で行われることが好ましい。

【0030】縮合工程、重合工程および熱処理工程から選ばれる少なくとも1つの工程中および／または後に、生成した粒子を着色する着色工程をさらに含んでよい。上記固体微粒子は、染料および顔料からなる群から選ばれる少なくとも1つ等を含むことで着色されてもよい。その色は、光が透過しにくいか、または、透過しない色が、スペーサー自身の光抜けを防止でき画質のコントラストを向上できる点で好ましい。光が透過しにくいか、または、透過しない色としては、たとえば、黒、濃青、紺、紫、青、濃緑、緑、茶、赤等の色が挙げられるが、特に好ましくは、黒、濃青、紺色である。

【0031】なお、染料および／または顔料は、単に固体微粒子に含まれるものでもよく、あるいは、染料およ

び／または顔料と固体微粒子を構成するマトリックスとが化学結合によって結び付けられた構造を有するものでもよい。スペーサーにおけるバインダー樹脂は、インクジェット方式にて使用する溶媒が水を含有する表面張力の高いものであってもスペーサーの凝集を起こさず、基板上の所定の位置へスペーサーを固定化するために用いられる。バインダー樹脂としては、上記理由により、好ましくは、エチレン性不飽和単量体の単独重合体または共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。

10 これらのバインダー樹脂は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0032】エチレン性不飽和単量体の単独重合体または共重合体の原料となるエチレン性不飽和単量体としては、特に限定はされないが、たとえば、ビニルエステル系単量体(酢酸ビニル等)、ビニル芳香族系単量体(ステレン、ビニルトルエン、α-メチルスチレン、α-クロロスチレン、ビニルナフタレン、ビニルキシレン等)、(メタ)アクリル系単量体((メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブロビル(メタ)アクリレート、イソブロビル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等)、共役ジオレフィン系単量体(ブタジエン、イソブチレン、クロロブレン等)、エチレン性不飽和カルボン酸(フル酸、無水マレイン酸等)等が挙げられる。これらの中でも、(メタ)アクリル酸エステルおよびスチレンが、表面張力の高い溶媒であってもスペーサーの凝集を抑え、所定位置へスペーサーを固定化するための接着力が高いため好ましい。

【0033】前記バインダー樹脂としては、表面張力の高い溶媒であってもスペーサーの凝集を抑え、所定位置へスペーサーを固定化するための接着力をより向上させる観点から、エチレン性不飽和単量体の単独重合体または共重合体が好ましく、中でも(メタ)アクリル系樹脂および(メタ)アクリル-スチレン系樹脂からなる群の中から選ばれた少なくとも1種が最も好ましい。

【0034】バインダー樹脂のガラス転移温度は、好ましくは40～100℃、より好ましくは45～90℃、さらに好ましくは50～80℃である。ガラス転移温度が40℃未満では、スペーサーが貯蔵中に融着等を起こしたり、電極基板上に分散配置する際の分散性が悪くなる場合がある。一方、ガラス転移温度が100℃を超えると、分散配置させる際の加熱又は加圧時に、バインダー樹脂が溶融しにくく、そのため、所定位置へスペーサーを固定化するための接着力が不充分となる場合がある。

【0035】バインダー樹脂の軟化温度は、好ましくは50～160℃、より好ましくは60～150℃、さらに好ましくは70～140℃である。軟化温度が50℃

未満では、スペーサが貯蔵中に融着等を起こしたり、電極基板上に分散配置する際の分散性が悪くなる場合がある。一方、軟化温度が160°Cを超えると、分散配置させる際の加熱又は加圧時に、バインダー樹脂が溶融しにくく、そのため、所定位置へスペーサを固定化するための接着力が不充分となる場合がある。

【0036】バインダー樹脂は、染料および顔料からなる群から選ばれる少なくとも1つ等を含むことで着色されていてもよい。その色は、光が透過しにくい、または、透過しない色が、光抜けを防止でき画質のコントラストを向上できる点で好ましい。光が透過しにくい、または、透過しない色としては、たとえば、黒、濃青、紺、紫、青、濃緑、緑、茶、赤等の色が挙げられるが、特に好ましくは、黒、濃青、紺色である。

【0037】バインダー樹脂の着色に使用できる染料および顔料としては、特に限定はされない。固体微粒子に対するバインダー樹脂の重量割合は、特に限定はされないが、好ましくは1～200%、より好ましくは3～100%、特に好ましくは5～50%である。バインダー樹脂の重量割合が200%を超えると、樹脂分が多くなって、溶融した際にスペーサの分散配置の面積が大きくなり、液晶表示板の表示領域へスペーサを分散配置したり、非表示領域へ分散配置しても表示領域まで被覆して、液晶表示板の画質低下を招く恐れがある。一方、バインダー樹脂の重量割合が少ないと、所定位置へスペーサを固定化するための接着力が低下する。

【0038】上記バインダー樹脂は固体微粒子表面に存在していることが、表面張力の高い溶媒であってもスペーサの凝集防止が最も効果的であるため好ましく、固体微粒子表面の少なくとも一部を被覆するものであってもよいし、固体微粒子表面と化学結合していてもよい。その場合のバインダー樹脂層の厚みは、特に限定はされないが、通常、0.01～5μmの範囲、好ましくは0.05～2μmの範囲である。厚みが上記範囲より小さく、所定位置へスペーサを固定化するための接着力が低下するおそれがあり、また、厚みが上記範囲より大きいと、スペーサの分散配置の面積が広くなってしまって、液晶表示板の表示領域へスペーサを分散配置したり、非表示領域へ分散配置しても表示領域まで被覆して、液晶表示板の表示品位が低下するおそれがある。

【0039】バインダー樹脂層が固体微粒子表面に存在している場合の平均粒子径（固体微粒子本体にバインダー樹脂層の厚みが付与されたものの平均粒子径）は特に限定されないが、好ましくは1.5～25μm、より好ましくは2～25μm、さらに好ましくは2.5～17μmである。固体微粒子をバインダー樹脂で被覆する方法、もしくは固体微粒子表面とバインダー樹脂とを化学結合させる方法としては、特に限定はされないが、たとえば、バインダー樹脂の溶液中に、固体微粒子を分散させ、充分攪拌混合した後、溶剤を蒸発除去し、得られた

塊状物を粉碎する方法や、溶融させたバインダー樹脂中に、固体微粒子を分散させ、混練して充分に分散させ、冷却後に塊状物を粉碎する方法：固体微粒子表面に各種官能基（ビニル基、エポキシ基、水酸基等）を導入し、その官能基を起点としてモノマーを重合させたり、その官能基とポリマーとを反応させて、粒子表面にグラフトさせる方法等がある。

【0040】また、上記方法以外に、「表面の改質」（日本化学会編化学総説No.44、第45～52頁、1987年発行）や「粉体の表面改質と高機能化技術」（「表面」第25巻第1号第1～19頁および表紙写真、1987年発行）に詳細に記載されている、In situ重合法、コアセルベーション法、界面重合法、液中硬化被覆法、液中乾燥法、高速気流中衝撃法、気中懸濁被覆法、スプレードライリング法等の従来公知の樹脂被覆方法によっても、被覆することができる。特に、高速気流中衝撃法は、たとえば、固体微粒子と、バインダー樹脂の粉体とを混合し、この混合物を気相中に分散させ、衝撃力を主体とする機械的熱的エネルギーを前記粒子と前記バインダー樹脂粉体とに与えることで、前記粒子の表面を前記バインダー樹脂で被覆する方法であり、簡便に被覆することができる、最も好ましい。この高速気流中衝撃法を行なう際に用いられる前記バインダー樹脂粉体の平均粒子径は、特に限定はされないが、たとえば、好ましくは2μm以下、より好ましくは1.8μm以下、最も好ましくは1μm以下である。

【0041】上記高速気流中衝撃法を利用した装置としては、特に限定はされないが、たとえば、奈良機械製作所（株）製ハイブリダイゼーションシステムや、ホソカワミクロン（株）製メカノフュージョンシステム、川崎重工業（株）製クリプトロンシステム等がある。本発明ではスペーサをインクジェット方式により分散配置するため、分散配置の際には、スペーサはいわゆるインクとして用いられることが必要である。そのとき用いられるインクは、スペーサと溶剤とを必須に含み、該溶剤中にスペーサが微分散したものである。

【0042】溶剤としては、水系、油系のいずれも使用可能であるが、配向膜へのダメージを与えない点で水系が好ましく、水に若干のアルコール類が混合されたものが好ましい。また、ケトン類、エステル類、グリコール・エーテル類、炭化水素類なども使用可能である。また、インクには、界面活性剤、調湿剤、消泡剤、酸化防止剤、インク乾燥剤、防カビ剤、緩衝溶液、キレート剤等を添加しても良い。

【0043】インクの25°Cでの粘度は1～10cpsが好ましく、1～5cpsがより好ましい。10cpsを超えると粘性抵抗のためにインク速度が遅くなりインク滴が大きくなってしまってスペーサの凝集が発生し易くギャップが不均一になりやすい。インクの25°Cでの表面張力は30～75dyn/cmが好ましく、40～70dyn

50

$n/cm$  がより好ましい。表面張力が前記範囲よりも小さいと細かいインク滴が発生し、所定の位置以外へもスペーサが配置される場合があり、ギャップ均一性の低下やコントラストの低下が生じやすい。前記範囲よりも大きいとインク滴の方向が変化してやはり所定の位置以外へもスペーサが配置される場合があり、ギャップ均一性の低下やコントラストの低下が生じやすい。

【0044】また、インクのpHは5~11が好ましく、6~10がより好ましい。この範囲を外れるとインクの安定性に問題があり、スペーサが凝集しやすくなる。本発明の液晶表示装置において、スペーサ以外の、電極基板、シール材、液晶材料などについては従来と同様のものを従来と同様に使用することができる。電極基板は、ガラス基板、フィルム基板などの基板と、基板の表面に形成された電極とを有しており、必要に応じて、電極基板の表面に電極を覆うように形成された配向膜をさらに有する。また、カラー対応の液晶表示装置の場合、カラーフィルタを有する。シール材としては、エポキシ樹脂接着シール材などが使用される。液晶としては、従来より用いられているものでよく、たとえば、ビフェニル系、フェニルシクロヘキサン系、シッフ塩基系、アゾ系、アゾキシ系、安息香酸エステル系、ターフェニル系、シクロヘキシルカルボン酸エステル系、ビフェニルシクロヘキサン系、ビリミジン系、ジオキサン系、シクロヘキシルシクロヘキサンエステル系、シクロヘキシルエタン系、シクロヘキセン系、フッ素系などの液晶が使用できる。

【0045】本発明の液晶表示装置を製造する方法としては、たとえば、面内スペーサを2枚の電極基板のうちの一方の電極基板にインクジェット方式により所定の位置に分散配置したものの上に、エポキシ樹脂等の接着シール材にシール部スペーサを分散させたものをもう一方の電極基板の接着シール部分にスクリーン印刷などの手段により塗布したものを載せ、適度の圧力を加え、100~180°Cの温度で1~60分間の加熱、または、照射量40~300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線照射により、接着シール材を加熱硬化させた後、液晶を注入し、注入部を封止する方法を挙げることができるが、これに限定されるものではない。

【0046】本発明の液晶表示装置は、従来の液晶表示装置と同じ用途、たとえば、テレビ、モニター、パーソナルコンピューター、ワードプロセッサー、カーナビゲーションシステム、DVD、デジタルビデオカメラ、PHS（携帯情報端末）などの画像表示素子として使用される。

【0047】

【実施例】以下に実施例によりさらに詳細に本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。実施例中で「部」、「%」とは特にことわりがない限り、それぞれ「重量部」、「重量%」を表すものとする。

〈固体微粒子の平均粒子径、粒子径の変動係数〉固体微粒子を電子顕微鏡により観察して、その撮影像の任意の粒子200個の粒子径を実測し、次式に従って、平均粒子径、粒子径の標準偏差および粒子径の変動係数を求めた。

【0048】

【数1】

$$\text{平均粒子径 } (X) = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

10

【0049】

【数2】

$$\text{粒子径の標準偏差 } (\sigma) = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (X - X_i)^2}{n-1} \right]^{1/2}$$

【0050】

【数3】

$$\text{粒子径の変動係数 } (\%) = (\sigma/X) \times 100$$

20

【0051】〈バインダー樹脂のガラス転移温度〉バーキンエルマー社製のDSC-7を用いて測定した。

〈バインダー樹脂の軟化温度〉島津製作所製フローテスタCFT-500°C型を用いて、以下の条件で昇温法により測定し、流出開始温度を軟化温度とした。

【0052】

開始温度：室温

終了温度：230°C

昇温速度：6°C/分

30 試験荷重：20.0 kgf

ダイ穴径：0.50mm

ダイ長さ：1.00mm

〈バインダー樹脂の平均粒子径〉上記固体微粒子の平均粒子径の測定方法に準じた。

〈固体微粒子(1)の合成例1〉冷却管、温度計、滴下口のついた四つ口フラスコ中に25%アンモニア水溶液4.5g、水387.3gを混合した溶液(A液)を入れ、25±2°Cに保持し、攪拌しながら該溶液中に、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン62g、

40 ビニルトリメトキシシラン28g、テトラエトキシシランの四~五量体5g、ラジカル重合開始剤として2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレノニトリル)0.34gを混合した溶液(B液)を滴下口から添加して、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランと、ビニルトリメトキシシランと、テトラエトキシシランの四~五量体との共加水分解・重合を行った。攪拌を継続しながら20分後、N<sub>2</sub>雰囲気中で60±5°Cに加熱し、ラジカル重合を行った。

【0053】2時間加熱を続けた後、室温まで冷却し、

50 重合体粒子の懸濁体を得た。この懸濁体を濾過により固

液分離し、得られたケーキをメタノールによるデカンテーションで3回洗浄した。洗浄したケーキを濾過し、得られた粒子を窒素雰囲気中で300°Cで2時間焼成して球状の固体微粒子(1)を得た。

〔0054〕得られた固体微粒子(1)は、有機質無機質複合体であり、平均粒子径5.7μm、粒子径の変動係数3.5%、ポリシロキサン骨格の割合が固体微粒子(1)の重量に対してSiO<sub>2</sub>換算量で46.0wt%であった。

〈固体微粒子(2)の合成例2〉ジビニルベンゼン80重量%とジベンタエリスリトールヘキサクリレート20重量%とからなる単量体混合物を懸濁重合させた。デカンテーションによりスラリーから生成重合体粒子を分離し、水洗した後、分級することにより、球状の固体微粒子(2)を得た。

〔0055〕得られた固体微粒子(2)は、平均粒子径5.8μm、粒子径の変動係数4.0%であった。

〈固体微粒子(3)の合成例3〉スチレン50重量%とメチルメタクリレート15重量%とアーメタクリロキシプロビルトリメトキシシラン35重量%とからなる単量体混合物を分散重合させた。次いで、酢酸を添加してメトキシシリル基の加水分解・縮合を行わせた。デカンテーションによりスラリーから生成重合体粒子を分離し、水洗した後、分級し、200°Cで減圧乾燥させて、球状の固体微粒子(3)を得た。

〔0056〕得られた固体微粒子(3)は、平均粒子径5.7μm、粒子径の変動係数3.8%であった。

〈バインダー樹脂の合成例〉バインダー樹脂(1)とて、ブチルアクリレート/スチレン(重量比20/80)のモノマー組成からなる樹脂をソーブフリー重合で合成した。ガラス転移温度は67°C、軟化温度は117°C、平均粒子径は0.3μmであった。

〔実施例1〕固体微粒子として、合成例で得られた固体微粒子(1)35gと、バインダー(1)14gとを混合した後、奈良機械製作所(株)製ハイブリダイゼーションシステムNHS-0型を使用して高速気流中衝撃法により固体微粒子(1)の表面をバインダー(1)で被覆処理して接着性粒子(1)を得た。

〔0057〕次に、水/イソプロピルアルコール(重量比8/2)の混合溶剤中に接着性粒子(1)が0.5重量%となるように混合し、超音波分散させた。さらに、緩衝液を添加して、粘度1.5cps(25°C)、表面張力59dyn/cm(25°C)、pH7.8のインク(1)を得た。次に、17インチTFT型液晶表示装置において、カラーフィルタが設置されている電極基板のカラーフィルタのブラックマトリクス上に70μmおきにスペーサを分散配置するためにはまずスペーサを分散配置すべきパターンを作製した。

〔0058〕次にドロップ・オン・デマンド方式からなるインクジェット方式により、インク(1)を用いて、

カラーフィルタ上のブラックマトリクス上に接着性粒子(1)を分散配置し、150°Cで加熱して、カラーフィルタのブラックマトリクス上に固定化した。接着性粒子(1)からなるスペーサはブラックマトリクス上の所定の位置に70μmおきに分散配置されており、分散配置の密度は204個/mm<sup>2</sup>であった。

〔0059〕次に以下の手順でTFT型液晶表示装置を作製した。TFT素子を有する透明電極基板と、上記のようにしてスペーサが分散配置されたカラーフィルタを有する透明電極基板とを、接着シール材で貼り合わせ、その後両電極基板の隙間を真空として更に大気圧に戻すことによりTFT用フッ素系TN液晶を注入し、注入部を封止した。そして、上下電極基板の外側に偏光フィルムを貼り、17インチのTFT型液晶表示装置(1)を得た。

〔0060〕得られた液晶表示装置(1)は、色ムラがないものであった。これから、液晶表示装置(1)はギャップ均一性が優れたものであり、スペーサの分散配置が高精度で行われて高さにばらつきのないことがわかる。また、液晶表示装置(1)はコントラストが高く、ザラツキのないものであった。これから、スペーサが表示領域には存在しないことがわかる。以上のように、液晶表示装置(1)は良好な表示品位を示した。これらの結果を表1、2に示す。

〔実施例2〕実施例1において、固体微粒子(1)の代わりに固体微粒子(2)を用いた以外は同様にして接着性粒子(2)を得た。

〔0061〕次に、実施例1において、接着性粒子(1)の代わりに接着性粒子(2)を用いた以外は同様にしてインク(2)を得た。得られたインク(2)は、粘度2.0cps(25°C)、表面張力48dyn/cm(25°C)、pH8.3であった。次に、17インチのTFT型液晶表示装置の作製にあたり、実施例1においてインク(1)の代わりにインク(2)を用い、Sweet型の連続方式のインクジェット方式を用いた以外は同様にして、17インチのTFT型液晶表示装置(2)を得た。その結果を表1、2に示す。

〔実施例3〕実施例1において、接着性粒子(1)の代わりに固体微粒子(1)を用いた以外は同様にしてインク(3)を得た。得られたインク(3)は、粘度1.6cps(25°C)、表面張力55dyn/cm(25°C)、pH6.5であった。

〔0062〕次に、14インチのTFT型液晶表示装置の作製にあたり、実施例1においてインク(1)の代わりにインク(3)を用いた以外は同様にして、14インチのTFT型液晶表示装置(3)を得た。その結果を表1、2に示す。

〔実施例4〕実施例2において、接着性粒子(2)の代わりに固体微粒子(3)を用いた以外は同様にしてインク(4)を得た。得られたインク(4)は、粘度2.1

c p s (25°C)、表面張力43dyn/cm (25°C)、pH 7.1であった。

【0063】次に、14インチのTFT型液晶表示装置の作製にあたり、実施例2においてインク(2)の代わりにインク(4)を用いた以外は同様にして、14インチのTFT型液晶表示装置(4)を得た。その結果を表1、2に示す。

【比較例1】実施例1において、接着性粒子(1)の代わりに固体微粒子(2)を用いた以外は同様にして比較\*

\*インク(11)を得た。

【0064】次に、14インチのTFT型液晶表示装置の作製にあたり、実施例1においてインク(1)の代わりに比較インク(11)を用いた以外は同様にして、14インチの比較TFT型液晶表示装置(11)を得た。その結果を表1、2に示す。

【0065】

【表1】

	分散配置状態	凝集等の有無	分散配置の密度 (個/mm <sup>2</sup> )
実施例1	所定位置に 70μmおきに配置	なし	204
実施例2	所定位置に 70μmおきに配置	なし	204
実施例3	所定位置に 70μmおきに配置	なし	204
実施例4	所定位置に 70μmおきに配置	なし	204
比較例1	所定位置にスペーサ がない場合があり、 70μmおきに配置 されていない。表示 領域にもスペーサが 存在。	多い	120 ~260

【0066】

※※【表2】

	色ムラ	ギャップ均一性	コントラスト	ザラツキ	表示品位総合評価
実施例1	なし	良好	良好	なし	優
実施例2	なし	良好	良好	なし	優
実施例3	なし	良好	良好	なし	優
実施例4	なし	良好	良好	なし	優
比較例1	あり	不良	不良	あり	不良

【0067】

【発明の効果】本発明によって固体微粒子とバインダー樹脂とを含むスペーサ1を用いると、モニターやテレビ等に用いられるような基板サイズが大型の場合(例えば550×650mm以上)や、パネルサイズが大きい場合(例えば14インチ以上、好ましくは15インチ以上、さらには17インチ以上)にも、スペーサの移動を防止できる。また、有機質無機質複合体微粒子を含むスペーサ2を用いると、使用する溶媒が水を含有する表面張力の高いものであってもスペーサの凝集を起こさない。

【0068】したがって、本発明によると、スペーサの非表示領域への正確な分散配置と、所望の高さへの調整

が容易かつ簡便にでき、その結果、コントラストの低下、ざらつき、色むら等がなく、表示品位に非常に優れた液晶表示装置を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の液晶表示装置の一例を表わす概略断面図である。

【符号の説明】

- 2 シール材
- 3 シール部スペーサー
- 4 配向膜
- 5 電極
- 6 偏光膜
- 7 液晶

8 面内スペーサー

11 下側ガラス基板

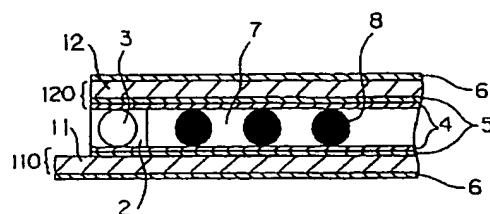
12 上側ガラス基板

\* 110 下側電極基板

120 上側電極基板

\*

[図1]



フロントページの続き

(72)発明者 若槻 伸治

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72)発明者 佐々木 令晋

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

F ターム(参考) 2H089 LA03 LA07 LA08 LA09 MA01X

MA03X NA01 NA15